

IV. LA REVERSIBILIDAD MICROSCÓPICA Y LA INFORMACIÓN CONTENIDA EN EL VECTOR COMPOSICIÓN

JUAN JOSÉ LUETICH

TERMODINÁMICO QUÍMICO

Área de Química Física
Academia de Ciencias Luventicus

Dirección: Pasaje Monroe 2766, (2000) Rosario, Argentina
Teléfono: +54-341-4487316
Facsímil: +54-341-4397196
Correo electrónico: jjluetich@luventicus.org
Página personal: www.luventicus.org/gente/jjluetich.html

RESUMEN

En los sistemas en equilibrio, las transformaciones a nivel microscópico son reversibles. En este trabajo, el nivel microscópico de observación es definido como aquel que corresponde a una descripción tan detallada del sistema que el observador, (1) por sus limitaciones, no puede hacer, o (2) por decisión propia, no hace. (Estas dos situaciones, para los fines prácticos, son equivalentes.) Con el propósito de clarificar este punto, se examinan los aspectos teóricos que subyacen a la aproximación física a la cuetión del equilibrio químico. Por un lado, la reducción de la dimensión del vector composición llevada a cabo sin pérdida de la información necesaria para identificar el sistema desemboca en la existencia de los potenciales de los elementos. Por otro lado, la independencia de los potenciales de los elementos del estado de las partículas consideradas es compatible con la dinámica a nivel microscópico y hace a las formalizaciones de la Termodinámica consistentes con este hecho experimental. Por lo tanto, como durante los procesos reversibles el sistema no genera información referida a la composición, la transformación de las variables de composición y la reversibilidad microscópica son las dos caras de la misma moneda.

Palabras clave: **reversibilidad microscópica; equilibrio dinámico; Termodinámica Química; cantidad de información; conservación de la información**

Recibido el día 7 de agosto de 2001 — Aceptado el día 19 de diciembre de 2001
Actas Acad. Luv. 2002, **1**, 51 -68 — ftp.luventicus.org / trabajos / 02 AAL001iv.pdf
ISSN 1666 -7581

1. INTRODUCCIÓN

En este trabajo se introducen definiciones para la *información* y la *cantidad de información* que pueden ser usadas para acercar el concepto de reversibilidad a las bases de la aproximación física a la cuestión del equilibrio químico.

En la parte I (Luetich 2002a), se puso de relieve la dependencia del observador de la descripción de la composición del sistema. De acuerdo con ello, la información se define aquí como *una diferencia que encuentra otra diferencia*, es decir una diferencia conceptual en la mente del observador confirmada por algo en el sistema (Qvortrup 1993). De esta manera, la cantidad de información es el número de variables independientes del vector composición.

Éste es el último de una serie de cuatro trabajos escritos para echar luz sobre el concepto de *reversibilidad microscópica*. El objetivo aquí es el de relacionar algunos conceptos básicos: equilibrio, homogeneidad, niveles de observación, cantidad de información y reversibilidad.

2. UNA RED DE CONCEPTOS

EQUILIBRIO E INFORMACIÓN SOBRE LA COMPOSICIÓN

En los sistemas cerrados, las variables de composición transformadas tienen el mismo valor en los estados de equilibrio y de no-equilibrio; pero sólo en estos últimos el conocimiento de las E componentes de $\mathbf{n}^*$ es suficiente, ya que las restantes R componentes surgen de las restricciones impuestas por el equilibrio (Luetich 2002a).

$$\mathbf{n}^* = \mathbf{C}\,\mathbf{n} \tag{2. 1}$$

$$K_i = K_i\,(T, P, \mathbf{n}) \quad i = 1, \dots, R \tag{2. 2}$$

Aquí, $\mathbf{n}$ es el vector composición, $\mathbf{C}$ es la matriz de la transformación, y K es la constante termodinámica de equilibrio.

Dadas las cantidades de cada elemento que constituye el sistema, la cantidad de cada compuesto puede ser determinada.

$$\textit{información dada por}\,\mathbf{n} \triangleq \textit{componentes de}\,\mathbf{n}^* \tag{2. 3}$$

Los vectores $\mathbf{n}$ y $\mathbf{n}^*$ dan el mismo mensaje.

La *cantidad de información* dada por el vector composición puede ser definida entonces como la dimensión (el número de componentes) del vector que da la composición en términos de los elementos.

$$\textit{cantidad de información dada por } \mathbf{n} \overset{\Delta}{=} \textit{dimensión de } \mathbf{n}^* \tag{2. 4}$$

[La diferencia entre cantidad de información y espacio ocupado por la información (codificación) se muestra en el apéndice A.]

La cantidad de información necesaria para identificar el sistema que dan $\mathbf{n}$ y $\mathbf{n}^*$ es la misma. De aquí en más, la igualdad en las cantidades de información será indicada como sigue:

$$\mathbf{n}^* \overset{\mathrm{i}}{=} \mathbf{n}\,. \tag{2. 5}$$

La descripción de los estados estables requiere menos variables que la descripción de los estados inestables o de no-equilibrio. (Desde otro punto de vista, los sistemas en estado estable dan la mínima cantidad de información.) *Los estados estables son aquellos que requieren para su identificación el número mínimo de variables de composición.*

Para los estados de no-equilibrio, se debe consignar el número de partículas de cada especie. En este caso, la cantidad de información que provee un vector que sólo da algunas componentes no es suficiente.

Mucha información equivale a complejidad, caos, mientras que información "reducida", equivale a reducción de la complejidad, orden. El orden se crea borrando información, es decir, reduciendo la complejidad (Qvortrup 1993). Las ecuaciones del tipo de la (2. 2), dan al sistema cierta estructura.

LA INFORMACIÓN Y LA ECUACIÓN FUNDAMENTAL

Una ecuación fundamental proporciona el valor de alguna función termodinámica de un sistema, para cada estado estable $\mathbf{m}$.

De acuerdo a la condición (2. 5),

$$(\mathbf{m}, \mathbf{n}^*) \overset{\mathrm{i}}{=} (\mathbf{m}, \mathbf{n}). \tag{2. 6}$$

Como consecuencia, por ejemplo,

$$G = G(T, P, \mathbf{n}^*). \tag{2. 7}$$

Esto significa que la ecuación fundamental puede ser escrita usando el número mínimo de variables de composición (Luetich 2002a).

Las variables T, P y $\mathbf{n}^*$ pueden ser elegidas como las variables naturales de la función G porque, para sistemas cerrados, las componentes del vector $\mathbf{n}^*$ son variables independientes. Por ello, $\mathbf{n}^*$ se puede usar como el nombre del sistema.

LA INFORMACIÓN Y LAS TRANSFORMACIONES DE LEGENDRE

Suponiendo la convexidad de los potenciales termodinámicos, las funciones que resultan de aplicar transformaciones de Legendre a la ecuación fundamental tienen la misma información (Tester y Modell 1997).

En lo que se refiere a la caracterización de los estados, las funciones G y G^* contienen la misma información (Luetich 2002c).

$$G(T, P, \mathbf{n}) \overset{\mathrm{i}}{=} G^*(T, P, \boldsymbol{\mu}) \tag{2.8}$$

$$G(T, P, \mathbf{n}^*) \overset{\mathrm{i}}{=} G^*(T, P, \boldsymbol{\zeta}) \tag{2.9}$$

La importancia de la ecuación (2. 8) se debe al hecho de que las *variables de estado* T, P, y $\boldsymbol{\zeta}$ son homogéneas en cualquier sistema (multifásico, reactivo). Ésta es una consecuencia de la homogeneidad de G con respoecto a $\mathbf{n}^*$ (Luetich 2002a). Las variables T, P, y $\boldsymbol{\zeta}$ son los factores intensivos que acompañan a S, V, y $\mathbf{n}$, los factores de capacidad de cada término de la ecuación que combina la Primera y la Segunda Ley.

Teniendo en cuenta la ecuación (2. 6),

$$\boldsymbol{\mu} \overset{\mathrm{i}}{=} \boldsymbol{\zeta}. \tag{2.10}$$

El hecho de que podamos asignar la misma propiedad ζ a átomos en distintos estados es una consecuencia del acoplamiento de los átomos con un ambiente en equilibrio (von Oppen 1996).

LA HOMOGENEIDAD Y LA ECUACIÓN FUNDAMENTAL

La ecuación fundamental de un sistema es la función de los valores mínimos de su potencial de Gibbs correspondientes a cada conjunto de variables (T, P, $\mathbf{n}^*$). En la ecuación (2. 7),

$$G = \min G. \qquad (2.11)$$

Esta condición puede ser desdoblada en otras dos:

$$G = \mathbf{n}^{\mathrm{T}} \boldsymbol{\mu}; \qquad (2.12)$$

$$(dG)_{TP} = \boldsymbol{\mu}^{\mathrm{T}} d\mathbf{n} = 0, \qquad (2.13)$$

donde $\boldsymbol{\mu}$ es el vector cuyas componentes son los potenciales químicos.

Esta manera de expresar la variación de G que corresponde a cierta variación de $\mathbf{n}$ es válida cuando la función G es homogénea con respecto a $\mathbf{n}$ (teorema de Euler).

$$G(k\mathbf{n}) = k\,G(\mathbf{n}) \qquad : k \in \mathbb{R} \qquad (2.14)$$

El significado de la palabra *homogéneo* ha sido discutido al estudiar el equilibrio de fases (Luetich 2002ac).

REVERSIBILIDAD E INFORMACIÓN SOBRE LA COMPOSICIÓN

La razón por la cual los estados estables requieren el número mínimo de variables es que éstos son únicos, mientras que los de no-equilibrio son innumerables. Como consecuencia de ello, la Segunda Ley es una desigualdad para evoluciones a través de estados de no-equilibrio (irreversibles) y es una igualdad para evoluciones a través de estados estables (reversibles).

$$(dG)_{TP} > 0 \qquad \text{(procesos irreversibles)} \qquad (2.15)$$

$$(dG)_{TP} = 0 \qquad \text{(procesos reversibles)} \qquad (2.16)$$

En las evoluciones reversibles de los sistemas cerrados, el número de variables necesarias para describir la composición del sistema y los valores de éstas no cambian. *La condición de reversibilidad es la condición de conservación de la información sobre la composición del sistema.*

Un sistema cerrado no genera información cuando evoluciona a través de estados estables. Se podría decir que el hecho de que no seamos capaces de obtener información es el precio que debemos pagar por hacer evolucionar al sistema reversiblemente (es decir, por obtener el trabajo máximo).

El uso de la reversibilidad como condición de la conservación de la información ha sido ilustrado por Margolus (1984), quien modeló sistemas termodinámicos por medio de autómatas celulares.

LA HOMOGENEIDAD Y LAS TRANSFORMACIONES DE LEGENDRE

La transformación de Legendre completa de la ecuación (2. 13) con respecto a **n** conduce a la conocida ecuación de Gibbs y Duhem.

$$\mathbf{n}^{\mathrm{T}}\, d\boldsymbol{\mu} = 0. \tag{2.17}$$

Si bien las composiciones de los elementos permanecen inalteradas durante una reacción química, siguiendo el mismo procedimiento, obtenemos una relación análoga entre los potenciales de los elementos.

$$(\mathbf{n}^{*})^{\mathrm{T}}\, d\boldsymbol{\zeta} = 0 \tag{2.18}$$

$\boldsymbol{\zeta}$ es el vector cuyas componentes son los potenciales de los elementos.

A esta conclusión se llega debido a que G^{*} es una función homogénea de las variables de composición de los elementos (Luetich 2002c).

La condición de un sistema de evolucionar sin cambiar la cantidad de información necesaria para definir su composición es que las variables conjugadas de las variables de composición cambien de acuerdo a lo establecido por la condición:

$$(dG^{*})_{TP} = -(\mathbf{n}^{*})^{\mathrm{T}}\, d\boldsymbol{\zeta} = 0. \tag{2.19}$$

Ésta es la definición termodinámica de las variables de composición de los elementos.

Es importante notar que la ecuación (2. 1) —la única ecuación matemática (no termodinámica) usada aquí— no rompe la condición de homogeneidad debido a que es válida para cualquier porción suficientemente grande del sistema.

REVERSIBILIDAD Y SEUDOISOMERIZACIONES

Los elementos están hechos de partículas con diferencias intrínsecas, y no de partículas iguales en estados distintos. Los cambios se dan en el entorno de los átomos, no en su naturaleza (Luetich 2002a). Los estados cambian; los nombres no (aproximación física). Todas las transformaciones reversibles son (seudo)isomerizaciones.

HOMOGENEIDAD Y REVERSIBILIDAD

En los estados estables, el número de variables es el mínimo porque la entropía (desorden) es máxima. Teniendo en cuenta que un aspecto del desorden es la desorganización de los átomos, es fácil ver que mayor desorden implica mayor homogeneidad. Éste es otro modo de ver la relación entre la idea de homogeneidad, el concepto de reversibilidad y la Segunda Ley. (Nótese que la misma situación se presenta cuando al estado térmico de un sistema le asignamos *una* sola variable (la temperatura); esto no se podría hacer si el estado no fuese homogéneo.)

Las definiciones introducidas más arriba están de acuerdo con el punto de vista de Wiener sobre el concepto de información. El siguiente párrafo ha sido tomado de su libro *Cibernética* (1948):

> *"La noción de cantidad de información se corresponde de un modo muy natural con una noción clásica de la mecánica estadística: la de entropía. Así como la cantidad de información de un sistema es una medida de su organización, la entropía de un sistema es una medida de su desorganización."*

Por lo tanto, el hecho de que los estados estables puedan ser caracterizadas por medio de un número mínimo de variables de composición y el hecho de que el potencial que define esos estados sea homogéneo respecto de estas variables están estrechamente relacionados. Sin embargo, es posible pensar en estados homogéneos (hipotéticos) de no-equilibrio, como el estado gaseoso ideal. Todos los estados estables son homogéneos, como lo indica la ecuación (2. 13), pero no todos los estados homogéneos pueden ser identificados por medio del vector composición de los elementos.

SÍNTESIS

Dos ideas constituyeron la base del razonamiento hecho en los tres trabajos anteriores (Luetich 2002abc): cantidad de información y homogeneidad. En éste, se ha mostrado la relación existente entre ambos.

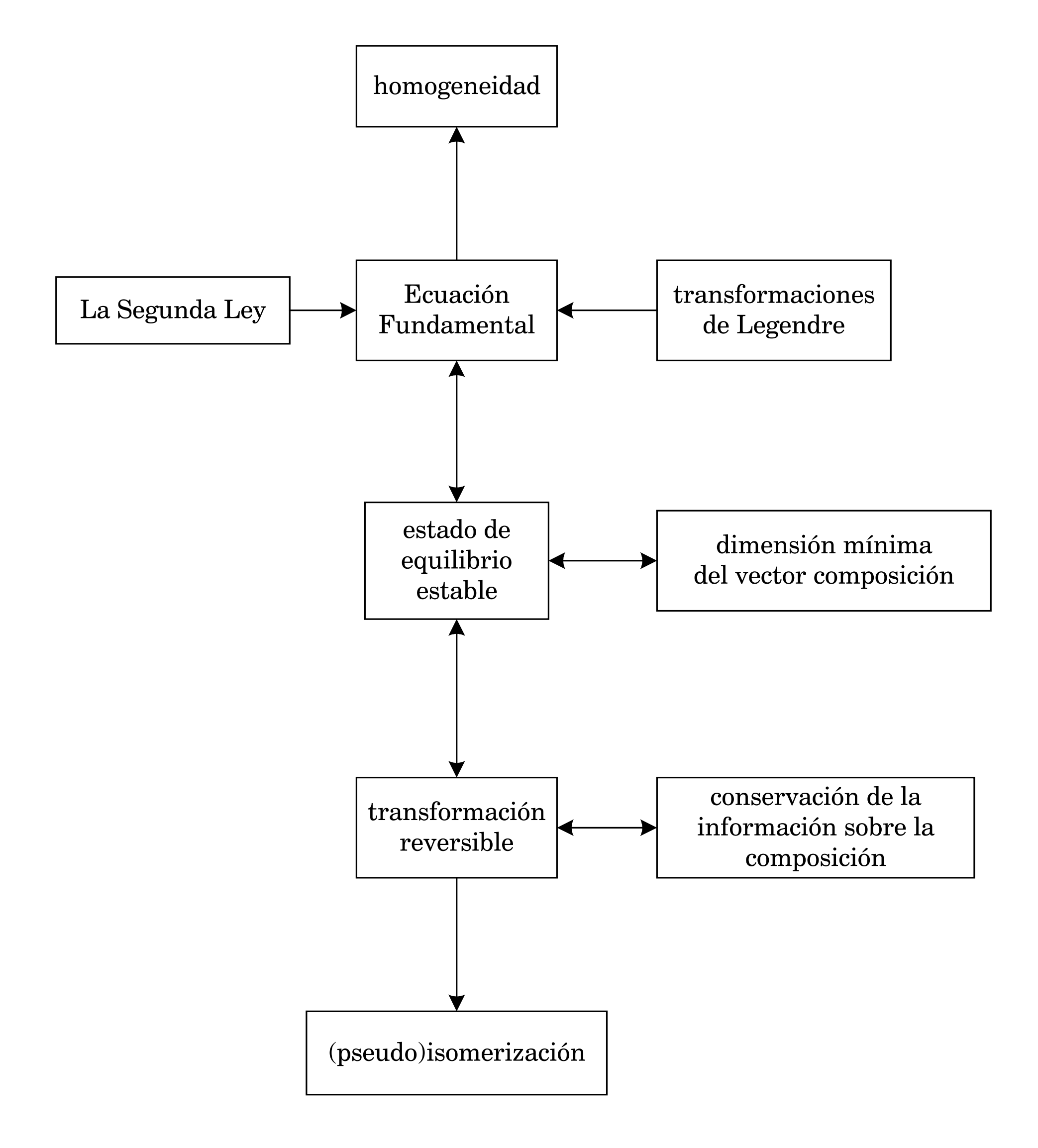


Figura 1

Interdependencia de algunos conceptos básicos de la Termodinámica Química: homogeneidad, reversibilidad, conservación de la información

Entre todas las relaciones establecidas, de aquí en más el énfasis será puesto en la relación entre reversibilidad y cantidad de información. El objetivo es demostrar que así como en las transformaciones reversibles la información se conserva, el observador debe presumir que las interconversiones no-observables son reversibles.

En la figura 1 se presenta un diagrama que muestra la interdependencia de los conceptos mencionados. Estas relaciones son de interés para un amplio grupo de disciplinas, incluyendo la teoría de la modelización computacional de los sistemas físicos (Margolus 2001).

3. LA REVERSIBILIDAD A NIVEL MICROSCÓPICO

BALANCE DE MASA DETALLADO

Un sistema en equilibrio físico-químico puede ser considerado como un caso especial de sistema cinético en el cual las variaciones en el tiempo de todas las concentraciones son nulas.

En estas condiciones, se debe cumplir el principio del balance detallado: *En los sistemas en equilibrio, cualquier proceso microscópico y su inverso ocurren en promedio en el mismo tiempo.* (Ésta es una variante del enunciado dado por Tolman en 1938.)

REVERSIBILIDAD MICROSCÓPICA

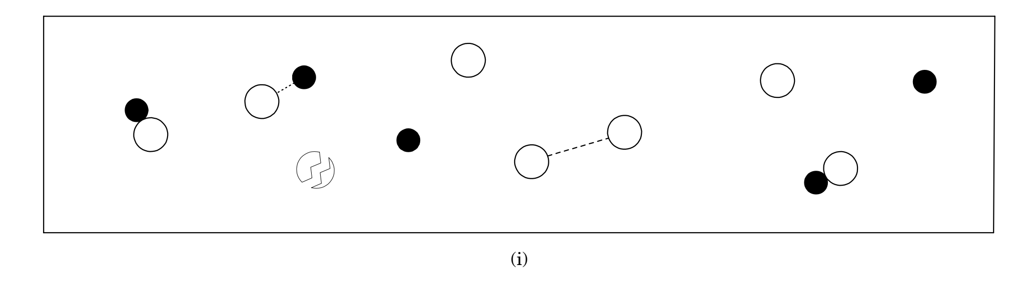
En el apéndice B se sugiere que la igualdad de los potenciales de los elementos para partículas en distintos estados se debe al hecho de que la interconversión de las energías de movimiento y potencial a nivel microscópico no implica un cambio en la capacidad del sistema para realizar trabajo. Esta conclusión es válida para todas las transformaciones estudiadas por la Termodinámica Química (transformaciones físicas y químicas), debido a que el principio del balance detallado se cumple en todas ellas.

Nótese que existe una íntima relación conceptual entre reversibilidad microscópica y balance detallado, lo cual ha llevado a muchos autores a emplear estas expresiones como sinónimos.

ESTADOS A NIVEL MICROSCÓPICO

Las partículas de la misma clase se distinguen por su estado. Los estados de agregación se pueden reconocer por observación. Por medio de análisis, se pueden determinar los estados de agregación química. Estos estados pertenecen al nivel macroscópico de obsevación.

A un nivel más profundo, no podemos distinguir estados debido a las limitaciones de nuestros sentidos e instrumentos de observación; pero podemos conjeturar que las partículas están en estados distintos. Éste es el nivel microscópico de descripción.



(i)

	Cinética Química	formulación estequiométrica	formulación no-estequiométrica
nivel macroscópico			
nivel microscópico			

(ii)

Figura 2

Descripción de la composición del sistema A-B-C=AB

(i) exhaustiva: A libre (○); A asociado(○---○); A disociado (2 ○/2); B libre (•); complejo de transición(○--•); compuesto C (○•)

(ii) cuando se pone atención en los componentes y agregados de transición (Cinética Química); de acuerdo a un observador que distingue componentes (formulación estequiométrica); de acuerdo a un observador que distingue elementos (aproximación física)

La figura 2 muestra una representación de una fase conteniendo tres especies en equilibrio: $A+B \rightleftharpoons C$. Por medio de análisis podemos determinar las cantidades de A y B libres y de A y B combinados. Sin embargo, es imposible medir directamente cuántas partículas están, por ejemplo, en el agregado de transición A--B. El potencial asignado a A y B en esas partículas es el mismo porque no pueden ser distinguidas: la asociación que lleva primero a la formación de un agregado de transición y luego a un agregado más estable deben ser reversibles. El mismo razonamiento puede ser aplicado a las partículas asociadas —por ejemplo, por medio de puentes de H (A---A)— o las disociadas (2 A/2).

En el marco de la aproximación física a los problemas de equilibrio químico (Luetich 2002a) las variables de composición se transforman de acuerdo a:

$$\begin{cases} n_{\mathrm{A}}^{*} = n_{\mathrm{A}}^{\mathrm{A/2}} + n_{\mathrm{A}}^{\mathrm{libre}} + n_{\mathrm{A}}^{\mathrm{A{-}{-}{-}A}} + n_{\mathrm{A}}^{\mathrm{A{-}{-}B}} + n_{\mathrm{A}}^{\mathrm{AB}} \\ n_{\mathrm{B}}^{*} = n_{\mathrm{B}}^{\mathrm{libre}} + n_{\mathrm{B}}^{\mathrm{A{-}{-}B}} + n_{\mathrm{B}}^{\mathrm{AB}} \end{cases} \quad (3.1)$$

donde n_i^* es el número de átomos del i-ésimo elemento en cualquier estado; n_i^{libre} es el número de átomos libres; $n_i^{i\text{-}i}$ es el número de átomos asociados con otros de la misma clase; $n_i^{i\text{-}j}$ es el número de átomos en el complejo de transición; n_i^{AB} es el número de átomos en las moléculas AB; y $n_{\mathrm{A}}^{\mathrm{A/2}}$ es el número de "átomos disociados" de A, es decir, 1/2 $n^{\mathrm{A/2}}$. (Los átomos son la menor porción en que *arbitrariamente* dividimos un elemento.)

En la formulación estequiomética las variables de composición se transforman de acuerdo a:

$$\begin{cases} n_{\mathrm{A}}^{*} = n_{\mathrm{A}}^{\mathrm{A/2}} + n_{\mathrm{A}}^{\mathrm{libre}} + n_{\mathrm{A}}^{\mathrm{A{-}{-}{-}A}} + n_{\mathrm{A}}^{\mathrm{A{-}{-}B}} \\ n_{\mathrm{B}}^{*} = n_{\mathrm{B}}^{\mathrm{libre}} + n_{\mathrm{B}}^{\mathrm{A{-}{-}B}} \\ n_{\mathrm{C}}^{*} = n_{\mathrm{C}}^{\mathrm{libre}} \end{cases} \quad (3.2)$$

En Cinética Química, se presta atención a los componentes y a los agregados intermedios. La transformación correspondiente es:

$$\begin{cases} n_{\mathrm{A}}^{*} = n_{\mathrm{A}}^{\mathrm{A/2}} + n_{\mathrm{A}}^{\mathrm{free}} + n_{\mathrm{A}}^{\mathrm{A{-}{-}{-}A}} \\ n_{\mathrm{B}}^{*} = n_{\mathrm{B}}^{\mathrm{free}} \\ n_{\mathrm{C}}^{*} = n_{\mathrm{C}}^{\mathrm{free}} \\ n_{\mathrm{A{-}{-}B}}^{*} = n_{\mathrm{A{-}{-}B}}^{\mathrm{free}} \end{cases} \quad (3.3)$$

Por medio de mediciones o cálculos, las especies pueden ser cuantificadas, es decir, traídas al nivel macroscópico, el nivel del observador. Los "átomos" son las partículas cuya disociación se da en el nivel microscópico.

REVERSIBILIDAD MICROSCÓPICA Y LA APROXIMACIÓN FÍSICA

En la figura 3 se han representado los dos niveles de descripción. Cuando se cruza la línea que establece el límite entre ambos, el sentido de la implicación en la expresión recuadrada se invierte. Cuando detectamos estados distintos pero no notamos cambios netos, decimos que existe un equilibrio. Cuando no podemos distinguir estados, pero suponemos que estados distintos existen, debemos asumir que las interconversiones son reversibles, por lo cual la información no cambia. El equilibrio es la argamasa cuando se construye una única partícula con dos que no están físicamente juntas, y cuando se da el mismo nombre a partículas en estados distintos.

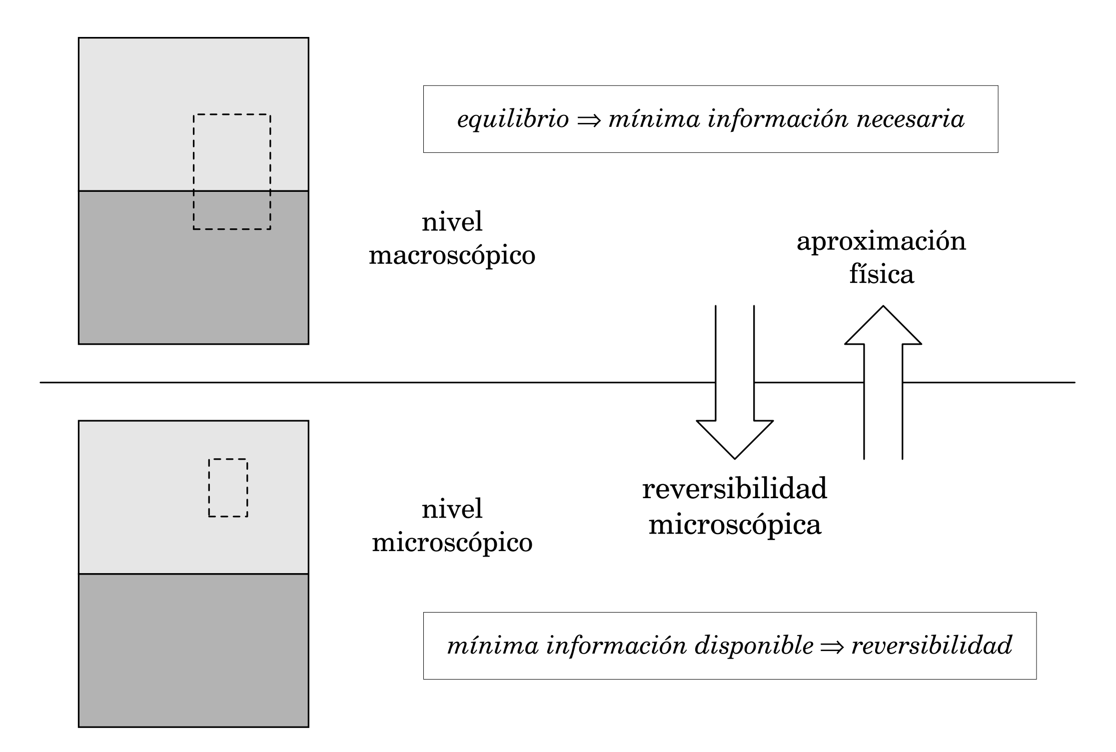


Figure 3

Cuando se cruza el límite que separa el nivel macroscópico del micorscópico, el sentido de la implicación "equilibrio ⇒ mínima cantidad de información " se invierte

Nótese la importancia que en esta argumentación tienen las características del observador, la cual fue destacada al estudiar la aproximación física (Luetich 2002a). El hecho de que el observador pueda *decidir* ver o no ciertos estados, demuestra que no sólo son importantes sus características sino también su rol.

La diferencia entre el observador humano, que está siempre en el nivel macroscópico, y un ente imaginario como el *diablito de Maxwell* es que el último distingue los estados microscópicos.

4. CONCLUSIONES

La posibilidad de reducir la dimensión del vector composición sin pérdida de la información necesaria para identificar el sistema se traduce en la existencia de los potenciales de los elementos. Por ello, para los sistemas en equilibrio, los potenciales de los elementos no dependen del estado de los átomos considerados (Luetich 2002c). Esta propiedad hace a las formalizaciones de la Termodinámica consistentes con la dinámica a nivel microscópico.

Por el contrario, cuando como resultado de las transformaciones físico-químicas no surge nueva información, se debe presumir su reversibilidad. El principio de la reversibilidad microscópica puede ser enunciado como sigue: *los procesos a nivel microscópico son reversibles*. Pero este enunciado es útil si convenimos qué significa *microscópico*. En este trabajo, el nivel microscópico fue definido como el nivel correspondiente a una descripción tan detallada de la composición del sistema que el observador no hace (1) por incapacidad, o (2) por su propia decisión. Este enfoque conduce a conclusiones que están de acuerdo con la etimología de las palabras *microscópico* (del griego μικρόν=*micrón*, "pequeño" —en extensión o importancia— y σκοπέω=*scopéoo*, "observar", "reconocer", "prestar atención a") e *información* (del latín *informāre*, "dar forma a").

Siendo la cantidad de información el número de variables independientes del vector composición, los estados estables son los estados que requieren la cantidad de información mínima. En tales estados (homogéneos), la entropía alcanza el valor máximo. Como consecuencia de ello, en las evoluciones reversibles, los sistemas no generan información.

Existe una relación entre la igualdad de los potenciales de los elementos en cualquier sistema en equilibrio y el principio de la reversibilidad microscópica. Dicha conexión debe ser buscada en nuestras limitaciones para hacer una descripción a nivel microscópico de la composición de los sistemas estables: las variaciones producidas por los procesos microscópicos directo e inverso son nulos; por ello, no podemos hacer una descripción detallada de la composición.

Pero la razón para no hacer una descripción completa también puede ser la *miopía deliberada* del observador. Usando poderosos instrumentos de análisis o ciertas técnicas de cálculo —como en Cinética Química—, algunas especies pueden ser traídas al nivel macroscópico. Estas nuevas especies, a un nivel más bajo, estaban en equilibrio con las que se consideran en la formulación

estequiométrica: reciben el mismo nombre. Inversamente —del mismo modo que en cualquier aproximación estadística como la Cinética Molecular—, podemos definir entidades *medias* para *representar* conjuntos de partículas de distinta masa en estados (posición, velocidad) también distintos. El único proceso molecular estudiado entonces es reversible.

Los niveles macroscópico y microscópico de descripción de la composición de sistemas estables están acoplados por la equivalencia:

$$equilibrio \Leftrightarrow mínima\,información, \qquad (4.1)$$

ilustrada en la figura 3.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo fue financiado por el Fondo para el Mejoramiento de la Calidad Universitaria (FOMEC), (Secretaría de Políticas Universitarias, Ministerio de Cultura y Educación de la Nación, República Argentina, Proyecto Nº 824), y por la Academia de Ciencias Luventicus.

APÉNDICE A
LA INFORMACIÓN CONTENIDA EN EL VECTOR COMPOSICIÓN: CANTIDAD Y CODIFICACIÓN

Aquí se reconsiderará la reacción de adición de metanol al isobuteno (Luetich 2002a).

$$C_4H_8 + CH_4O \rightleftharpoons C_5H_{12}O \qquad (1)$$

$$(C_4H_8) + (CH_4O) \rightleftharpoons (C_4H_8)(CH_4O) \qquad (2)$$

La matriz **C** correspondiente a la expresión (2), $\mathbf{C}_2$, contiene la misma cantidad de información que la matriz C correspondiente a la expresión (1), $\mathbf{C}_1$. Para los estados estables, existe otra matriz que indica la cantidad de cada verdadero elemento que contiene cada "elemento".

Usando una suerte de álgebra básica de tablas (matrices), podríamos hallar esa matriz (**D**) y la operación que relaciona a $\mathbf{C}_1$ con $\mathbf{C}_2$.

$$\frac{\text{átomos}}{\text{“átomo”}}\,\frac{\text{“átomos”}}{\text{molécula}} = \frac{\text{átomos}}{\text{molécula}}$$

$$\begin{array}{c|c} & \begin{pmatrix}1&0&1\\0&1&1\end{pmatrix} \\ \hline \begin{pmatrix}4&1\\8&4\\0&1\end{pmatrix} & \begin{pmatrix}4&1&5\\8&4&12\\0&1&1\end{pmatrix}\end{array}$$

Es evidente que

$$\mathbf{D}\,\mathbf{C}_2 = \mathbf{C}_1,$$

donde **D** es la matriz que da el número de átomos de cada verdadero elemento en cada “átomo” del “elemento”.

En el vector $\mathbf{n}^*$, la información contenida en $\mathbf{n}$ ha sido expresada con un número reducido de variables. Estas nuevas variables son más fáciles de interpretar: para ello, no se necesita saber nada de Química. Como lo han mostrado Pérez Cisneros y otros (1997), si los elementos se eligen con astucia, la reducción en el número de variables puede llevar simultáneamente a (i) una representación gráfica más sencilla de los cambios en la composición del sistema, y (ii) nuevas definiciones basadas en las nuevas variables. Así, estos autores definieron los *azeótropos elementales,* los cuales aparecen cuando las composiciones de los elementos del líquido y el vapor en el equilibrio coinciden.

Por el contrario, la codificación es una reducción artificial del número de variables que complica su interpretación. Se podría decir que la cantidad y la complejidad son inversamente proporcionales. Si el objetivo fuera el de reducir el número de variables a su valor mínimo —llevando así la interpretación al grado máximo de complicación— podríamos recurrir a un procedimiento extremo. Las variables de composición no son números reales. (El gran tamaño del número de Avogadro hace que frecuentemente no tomemos en cuenta este hecho.) De este modo, se podría emplear el método de codificación introducido por Gödel (1931): se asigna a cada átomo un número primo, por ejemplo: 2 al carbono, 3 al hidrógeno, y 5 al oxígeno; los números de partículas se usan luego como exponentes de cada uno de ellos. Si resultados se multiplican, se obtiene un número único para cada composición que puede ser "decodificado" descomponiéndolo en sus factores primos.

$$2^{N_\mathrm{C}}\,3^{N_\mathrm{H}}\,5^{N_\mathrm{O}}$$

La complicación en la interpretación de las variables se podría apreciar al observar el comportamiento aparentemente caótico de cualquier propiedad termodinámica representada en un esuqema cartesiano con respecto a esa variable (Luetich 1999).

APÉNDICE B
LA DINÁMICA A NIVEL MICROSCÓPICO

Los experimentos con "átomos marcados" en los cuales las fases o las especies en equilibrio se ponen en contacto —una de ellas con variantes isotópicas que la otra contiene en cantidad despreciable— muestran que, después de cierto tiempo, ambas están "contaminadas". Las variaciones —en principio virtuales— de N del Tercer Teorema (Luetich 2002c) hacen a la formalización de la termodinámica consistente con estas observaciones. En este apéndice, describiendo los sistemas a nivel microscópico, se presenta otra justificación.

EL ENTORNO DE LOS ÁTOMOS EN LOS EQUILIBRIS FÍSICO Y QUÍMICO

Las dos diferencias básicas entre las transformaciones físicas y químicas son: (1) en las transformaciones físicas, existe una superficie de separación entre las dos formas; en las transformaciones químicas, ambas están mezcladas; y (2) en las últimas, las dos formas reciben nombres distintos; las primeras son simplemente cambios de estado.

Comparando las transformaciones líquido-vapor con las isomerizaciones en la aproximación física (Luetich 2002a), vemos que la diferencia (2) no existe. Con respecto a (1), si la región interfasial no es muy grande, se reduce a la energía libre de mezcla.

En cualquier caso, la condición de equilibrio es la igualdad de los potenciales de los elementos (potenciales de Gibbs molares parciales) para todas las partículas del elemento —y no la igualdad de los potenciales molares—. Pero si un mol del elemento fuera una cantidad insignificante para el sistema (sistema grande), a los fines prácticos, el potencial del elemento en la mezcla sería el cambio del potencial de Gibbs que produciría la introducción de un mol en la mezcla: la propiedad molar y la propiedad molar parcial coincidirían.

$$\mathbf{n} \to \infty \quad \Rightarrow \quad \overline{G}_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{\mathbf{n}[i]} = \left(\frac{\Delta G}{\Delta n_i}\right)_{\mathbf{n}[i]} = \underline{G}_i$$

La dinámica a nivel microscópico no modifica la composición del sistema. Por lo tanto, el efecto producido por el sistema sobre cada partícula no cambia. En otras palabras, los efectos del mezclado pueden ser despreciados cuando se trata de una pequeña cantidad de partículas.

LA ENERGÍA A NIVEL MICROSCÓPICO

Aquí se empleará la siguiente definición usual: «Energía es aquello que puede ser convertido en trabajo.» Esta definición incluye la energía de movimiento (cinética) —en cualquiera de sus formas (traslacional, rotacional, vibratoria)— y la energía almacenada o no manifestada como movimiento (potencial) —en cualquiera de sus formas (gravitacional, eléctrica, elástica, química)—.

Si tomamos en cuenta que la energía libre de un proceso es la máxima cantidad de energía que puede ser transformada en trabajo y que de acuerdo a lo señalado arriba, el efecto del mezclado es nulo para transformaciones en el nivel microscópico, las conclusiones previas pueden ser transferidas a este caso: el potencial de Gibbs de una partícula (el potencial químico por partícula del Segundo Teorema) no cambia cuando las partículas se asocian, debido a que el proceso es un mero cambio en la forma de la energía.

Por otra parte, si el efecto entrópico es nulo, S es constante y, como T y P son constantes, E también es constante.

El equilibrio físico entre una fase líquida y su vapor es interesante por las analogías que se pueden hacer al estudiar las transformaciones químicas (Luetich 2001). Las moléculas en un vapor saturado se acercan al entrar en la fase líquida. El equilibrio requiere que otras moléculas del líquido simultáneamente se separen e ingresen en el vapor. En este sentido, se cumple el principio de conservación de la energía: si la energía cinética (en su mayor parte traslacional) de las moléculas en la fase vapor se transforma en energía potential (eléctrica) cuando se dirigen a la fase líquida, y lo contrario ocurre en el proceso inverso, no hay ganancia ni pérdida de energía. Las partículas se mueven como una masa que se dirige a comprimir un resorte: la deformaión de la nube electrónica es equivalente a la deformación del resorte.

REFERENCIAS

Gödel, K. 1931 Ueber formal unentscheidbare Sätze der Principia Mathematica und verwandter Systeme. I. *Monatsh. Math. Physik* **38**, 178-198.

Luetich, J. J. 1999 *La elección de las variables que definen la composición de los sistemas en equilibrio químico chemical equilibrium*. Resúmenes del 3er. Encuentro de Jóvenes Investigadores, UNL, Santa Fe, Argentina.

Luetich, J. J. 2001 *Aportes a la Termodinámica de la Destilación Reactiva*. tesis doctoral, Universidad Nacional del Litoral, Santa Fe, Argentina.

Luetich, J. J. 2002 I. La ecuación fundamental de los sistemas multifásicos en equilibrio químico en el marco de la aproximación física. *Actas Acad. Luv.* **1**, 1-22.

Luetich, J. J. 2002a II. Combinaciones lineales, multiplicadores de Lagrange y transformadas de Legendre. Una mirada a tres procedimientos para escribir el potencial de Gibbs de las mezclas reactivas. *Actas Acad. Luv.* **1**, 23-36.

Luetich, J. J. 2002b III. Tres teoremas fundamentales de la Termodinámica Química. *Actas Acad. Luv.* **1**, 37-50.

Margolus, N. H. 1984 Physics-like models for computation. *Physica* 10D, 81-95.

Margolus, N. H. 1993 A bridge of bits. http://www.ai.mit.edu/people/nhm/.

Oppen, G. 1996 Objects and environment. *Physics–Uspekhi* **39**, 6, 617-622.

Qvortrup, L. 1993 The controversy over the concept of information. *Cybernetics & Human Knowing* **1**, 4.

Tester, J. W. y M. Modell 1997 *Thermodynamics and Its Applications*, 3ra. edición, págs. 142-162. Nueva Jersey: Prentice Hall.

Tolman, R. C. 1938 *The Principles of Statistical Mechanics*. Londres: Oxford University Press.

Wiener, N. 1948 *Cybernetics*, pág. 18. MIT Press.